

THE PATENT OFFICE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

Applicant	<b>Mitsubishi Rayon Co., Ltd</b>	Issue Date
Agent	<b>Dragon International Patent Office</b>	
Application No.	<b>00813311.5</b>	<b>April 18, 2003</b>
Title of Invention	<b>Graft Copolymer And Thermoplastic Resin Composition Containing The Same</b>	

## THE NOTIFICATION OF THE FIRST OFFICE ACTION

1. In accordance with the Request for substantive examination, the examiner has made the examination on the above patent application based on the provision in paragraph 1, Article 35 of the PRC Patent Law.

The Patent Office itself has decided to make a substantive examination for the above cited patent application based on the provision in paragraph 2, Article 35 of the PRC Patent Law.

2. ■ The applicant requested to designate the filing date of

JP in the Patent Office of September 27, 1999 as the priority date;  
in the Patent Office of \_\_\_\_\_ as the priority date;  
in the Patent Office of \_\_\_\_\_ as the priority date;  
in the Patent Office of \_\_\_\_\_ as the priority date;  
in the Patent Office of \_\_\_\_\_ as the priority date;

with the submission of certified copy of priority Document(s).

no certified copy of priority document has been received heretofore and, according to the provisions of Article 30 of the PRC Patent Law, it is deemed that no priority right has been requested.

the present application is PCT application.

3.  Amendment was filed on \_\_\_\_\_ by the applicant.

The applicant submitted the amended text is not in conformity with Article 33 of Chinese Patent Law and is unacceptable:

The amended text submitted according to Article 28 or 41 of the PCT.

4.  Examination is made based on the Chinese translation of the original filing document.

■ Examination is made based on the following documentations.

■page(s) 1-48 of description based on the Chinese translation of the original filing document.

Page(s) \_\_\_\_\_ of description based on the Chinese translation of attachment of international Preliminary Examination Report.

Page(s) \_\_\_\_\_ of description based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 28 or 31 of the PCT.

Page(s) \_\_\_\_\_ of description based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 28 or 41 of the PCI.

accordance with Article 51 of the Chinese Patent Law.

■ Item(s) 1-12, 15-21 of claims based on the Chinese translation of the original filing document.

Item(s) \_\_\_\_\_ of claims based on the Chinese translation of the amended documents that are submitted in accordance with Article 19 of the PCT.

Item(s) \_\_\_\_\_ of claims based on the Chinese translation of attachment of international Preliminary Examination Report.

Item(s) \_\_\_\_\_ of claims based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 28 or 41 of the PCT.

Item(s) 13, 14 of claims based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 51 of the Chinese Patent Law.

page(s) \_\_\_\_\_ of drawings based on the Chinese translation of the original filing document.

Page(s) \_\_\_\_\_ of drawings based on the Chinese translation of attachment of international Preliminary Examination Report.

Page(s) \_\_\_\_\_ of drawings based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 28 or 41 of the PCT.

Page(s) \_\_\_\_\_ of drawings based on the amended documents that are submitted in accordance with Article 51 of the Chinese Patent Law.

5.  The notification is made without conducting the search for the patent ability.

The notification is made under the search for the patent ability.

■ The following reference materials have been cited in this notification (their serial numbers will be referred to in the following procedure);

Serial Number	Number or Title of Reference Material	Publication Date (or Filing Date of A Conflict Patent Application)
1	WO9847961	October 29, 1998
2		
3		
4		

6. The conclusion of the examination;

■ In regard to the description;

The subject matter of the present application is not accepted based on the Article 5 of the PRC Patent Law.

■ The presentation of the description is not in conformity with the provision of Rule 26, Paragraph 3 of the Implementing Regulations of PRC Patent Law.

The presentation of the description is not in conformity with the provision of Rule 18 of the Implementing Regulations of PRC Patent Law.

The presentation of the abstract is not in conformity with Paragraph 1 of Rule 24 of the Implementing Regulations of PRC Patent Law.

■ In regard to the Claims:

Claims \_\_\_\_\_ can not be allowed beyond the scope of the protection based on the Article

**25 of the PRC Patent Law.**

- Claims \_\_\_\_ do not belong to the definition of invention based on the provision of paragraph 1, Rule 2 of the Implementing Regulations of the PRC Patent Law.
- Claims 1-4, 6, 8-11, 13, 14 can not be allowed owing to lack of novelty based on the provision of paragraph 2, Article 22 of PRC Patent Law.
- Claims 5, 12, 15, 16-19, 20, 21 can not be allowed owing to lack of inventiveness based on the provision of paragraph 3, Article 22 of PRC Patent Law.
- Claims \_\_\_\_ can not be allowed owing to lack of practical applicability based on the provision of paragraph 4, Article 22 of PRC Patent Law.
- Claims 1, 13 can not be allowed based on the provision of paragraph 4, Article 26 of PRC Patent Law.
- Claims \_\_\_\_ can not be allowed based on the provision of paragraph 1, Article 31 of PRC Patent Law.
- Claims 1, 6, 10, 13, 16-19 can not be allowed based on the provision of Rules 20 to 23 of the Implementing Regulations of the PRC Patent Law.
- Claims \_\_\_\_ can not be allowed based on the provision of Article 9 of PRC Patent Law.
- Claims \_\_\_\_ can not be allowed based on the provision of paragraph 1, Rule 13 of the Implementing Regulations of the PRC Patent Law.

**The explanation of the conclusion is given in the attachment sheet in details**

**7. According to the above conclusion, it is considered that**

- the applicant should amend the application documents based on the request in the Attachment Sheet.
- the applicant should state the season on which the application can be accepted and amend the part that is indicated not to be conformity with the requirement, otherwise the application will be rejected.
- No subject matter in the application is accepted, said application will be rejected if the applicant does not make a statement or fail to make a statement.
- the application will be rejected if amendment of documents submitted by applicant goes beyond the scope of patent protection

**8. The applicant is drawn attention to that**

(1) In accordance with the provisions of Article 37 of the Chinese Patent Law, the applicant shall submit the observation within FOUR months from the date of receiving this notification. If the applicant, without any justified reason, fails to reply within the time limit, the application shall be deemed to have been withdrawn.

(2) The applicant shall make amendments to what is not in conformity with the provisions in the text of this notification. The amended text shall be furnished in duplicate. The formality of the document should be in conformity with the relative provisions of the Guidebook for Examination.

(3) The applicant and/or his attorney could not go to the PRC Patent Office to meet the examiner if no appointment is made.

(4) Any response and/or amended specification must be mailed or sent by hand to the receiving Department of the PRC Patent Office. Any documents that are not sent to the Receiving Department do not have legal force.

**9. The text of notification embraces 3 page(s), along with the enclosures herein:**

- 1 copy of the cited references is enclosed in page of 35.

Application No. 00813311.5

### Office Action

The present invention relates to a graft copolymer and a thermoplastic resin composition containing a graft copolymer.

The claim 1 asks for a protection of a graft copolymer. The reference document 1 disclosed the following technical solutions:

#### Latex of polymer (I-1)

A pressure resistive polymerizer was charged with 200 parts of water, followed by deaeration and replacing with nitrogen gas. Then the polymerizer was charged with 3.5 parts of sodium oleate, 0.4 part of tripotassium phosphate, 0.2 parts of sodium  $\beta$ -naphthalene sulfonate formaldehyde condensate, 0.005 parts of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, 0.002 parts of ferrous sulfate, 10 parts of t-dodecylmercaptan, 25 parts of styrene and 75 parts of butadiene, 0.1 part of paramenthane hydroperoxide and 0.1 part of sodium formaldehyde sulfoxylate were added and polymerization was carried out for 15 hours to give a polymer latex (I-1).

#### Latex of polymer (II-2)

A polymerizer was charged with 2 parts of the rubber latex (I-1) and 250 parts of water, followed by mixing. Thereto was added a mixture of 100 parts of butyl acrylate, 1.2 parts of allyl methacrylate, 1 part of sodium dioctylsulfosuccinate and 200 parts of water, which had been finely dispersed with a homogenizer, followed by stirring at room temperature for two hours. After replacing with nitrogen gas in the polymerizer, 0.005 part of ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, 0.002 part of ferrous sulfate, 0.8 part of paramenthane hydroperoxide and 0.2 part of sodium formaldehyde sulfoxylate were added, and the polymerization was carried out for two hours to give a latex of hollow rubber (II-2).

#### The acid latex (S)

The acid latex (S) was a latex of BMA/BA/MA (70/14/16) rubber copolymer

in which the content of emulsifying agent is 0.3%.

**Graft copolymer (III-3)**

100 parts of latex of polymer (II-2), 3.2 parts of the acid latex (S), latex of polymer (II-6), 10 parts of acrylonitrile and 30 parts of styrene.

In the example 8 of document 1, 23 parts of III-3, 77 parts of acrylonitrile-styrene (AS) is mixed.

Therefore, above technical solution of the reference document 1 disclosed all the features of the technical solution asked for in the claim 1, thus the claim 1 does not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China.

By the same reason, the claims 2-4, 6, 8,9 do not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China.

In the claim 5, said emulsifier is further defined as alkenylsuccinic acid or salt. This technical solution does not have prominent substantive features and represent a notable progress base on the person skilled in the art will be easy to achieve the technical solution of the claim 5 referring to the reference document 1 and some known techniques. Therefore, if the claim 4 does not possess novelty, the claim 5 does not possess inventiveness under Article 22(3) of Patent Law of China.

A method of preparing a graft copolymer asked for in the claim 10 does not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China based on the reference document 1, as describing in above, disclosed all the technical features.

By the same reason, the claim 11 does also not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China.

In the claim 12, said acid type emulsifier is further defined as alkenylsuccinic acid or salt. This technical solution does not have prominent substantive features and represent a notable progress base on the person skilled in the art will be easy to achieve the technical solution of the claim 11 referring to the reference document 1 and some known techniques. Therefore,

if the claim 11 does not possess novelty, the claim 12 does not possess inventiveness under Article 22(3) of Patent Law of China.

A thermoplastic resin composition asked for in the claim 13 does not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China based on the reference document 1, as describing in above, disclosed all the technical features.

By the same reason, the claim 14 does also not possess novelty under Article 22 (2) of Patent Law of China.

The technical features of claim 15, "said other graft copolymer (S) is at least one selected from ABS ..... " is a known technique for the person skilled in the art. Therefore, the technical features of claim 15 are easy to obtain based on the reference document 1 and above known technique. Thus, the claim 15 does not possess inventiveness under Article 22 (3) of Patent Law of China.

The claims 16, 17, 18 and 19 further define flame retardant and inorganic filler. But the reference document disclosed that the composition comprising of graft polymer resin, acrylonitrile-styrene (AS) resin and polyvinyl chloride resin can be add auxiliary agent such as stability, flame retardant or inorganic filler. Therefore, bromine flame retardant and antimony in the claim 16, phosphorous flame retardant in the claim 17, and chlorinated polyethylene in the claim 18, are the known techniques in the art. The fillers in the claim 19 are also the known technique. Above known techniques can be find in Page 424-427, 465-470, *The Auxilliary Agent for Processing PlasticResin* (Chemical Industry Press, 1983.5, Version 1, Edited by Sanxi chemical study institute).

The claims 20 and 21 do not possess inventiveness under Article 22(3) of Patent Law of China. The claim 20 asks for a molded article which is prepared by molding said thermoplastic resin composition. This technical solution does not have prominent substantive features and represent a notable progress base on the person skilled in the art will be easy to achieve the technical solution of the claim 11 referring to the reference document 1 and some known

techniques.

"Aromatic halogen compound" in the claim 1 can not be supported by Description on the ground that "aromatic halogen compound" is not concerned in the example in Description. Therefore, claim 1 is not conformity with the Article 26 (4) of Patent Law of China.

The brackets used in claims 1-15, such as " graft copolymer (G)" in the claim 1, make the claims 1-15 unclear, applicant should delete the brackets such as "a graft copolymer G".

The features of graft copolymer in the claim 1 are not clear under Rule 20(1) of Implementing Regulations of China. The questions, "which belongs to grafts?" and "how much is the content of the grafts?" should be further stated. Therefore, the applicant should make a statement to explain the above defects or further define the claim1.

"or higher" in the claim 6 make the scope of the protection which is asked for in the claim 6 unclear under Rule 20 (1) of Implementing Regulations of Patent Law of China.

"The step" in the claim 10 makes the scope of the protection which is asked for in the claim 10 unclear under Rule 20 (1) of Implementing Regulations of Patent Law of China.

The scope of "the other thermoplastic resin" is so wide that "polyolefin resin, polyamide resin, polyester resin, polyphenylene ether resin, polyacetal resin, polyphenylene resin, PEEK and PES" are not supported by Description under Article 26(4) of Patent Law of China. In addition, "99-0% by weight of the other graft copolymer (S) and/or the other thermoplastic resin (F)" is not clear: how much is the content of (S) and (F) respectively? Therefore, claim 13 is not in conformity with Rule 20 (1) of Implementing Regulations of Patent Law of China.

"100 parts by weight of said thermoplastic resin composition" in the claim 16-19 make the claims unclear under Rule 20 (1) of Implementing Regulations of Patent Law of China.

"The molecule occupy area of the emulsifier employed is within a range of 10-50 A<sup>2</sup>" is not clear under Article 26(3) of Patent Law of China.

Based on above reasons, the present application is not granted the right of the patent right at present. The applicant should amend the application based on this Action so as to overcome the defects pointed out by the Action. Please be noted that the amendment for the application may not go beyond to the scope of the disclosure contain the initial application.

## 中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 100029

北京市朝阳区马甸裕民路 12 号 E1 元辰鑫大厦 522 号

北京银龙专利代理有限公司

(无审查业务专用章  
不具备法律效力)

申请号:	00813311.5	部门及通知书类型:	--D	发文日期:	
代理人:	皋吉甫				
申请人:	三菱丽阳株式会社				
发明名称:	接枝共聚物以及含有该接枝共聚物的热塑性树脂合成物				

## 第一次审查意见通知书

(进入国家阶段的 PCT 申请)

1.  申请人于 2002 年 8 月 13 日提出实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 审查员对上述发明专利申请进行实质审查。

根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2.  申请人要求以其在:

日本 专利局的申请日 1999 年 9 月 27 日为优先权日。

\_\_\_\_\_ 专利局的申请日 \_\_\_\_ 年 \_\_\_\_ 月 \_\_\_\_ 日为优先权日。

\_\_\_\_\_ 专利局的申请日 \_\_\_\_ 年 \_\_\_\_ 月 \_\_\_\_ 日为优先权日。

3.  申请人提交的下列修改文件不符合专利法第 33 条的规定, 因而不能接受:

国际初步审查报告附件的中文译文。

依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。

依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件。

依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

修改不能被接受的具体理由见通知书正文部分。

4.  审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。

审查是针对下述申请文件进行的:

说明书 第 1-48 页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照依据专利法实施细则第 51 规定所提交的修改文件。

权利要求 第 1-12、15-21 项, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。

第 \_\_\_\_\_ 项, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;

第 13、14 项, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

附图 第 \_\_\_\_\_ 页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;

第 \_\_\_\_\_ 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

申请号: 00813311.5

第 1 次审查意见通知书正文

1

## 第一次审查意见通知书正文

本申请涉及一种接枝共聚物以及含有该接枝共聚物的热塑性树脂，现提供以下审查意见。

权利要求 1 要求保护一种接枝共聚物，对比文件 1 公开了以下技术方案：水 200 份、油酸钠 3.5 份、磷酸三钾 0.4 份、茶磺酸甲醛缩合物的钠盐 0.2 份、乙二胺四醋酸二钠 0.005 份、硫酸亚铁 0.002 份、叔十二烷基硫醇 10 份、苯乙烯 25 份、丁二烯 75 份升温到 50 摄氏度后，加氢过氧化物 0.1 份、甲醛次硫酸钠 0.1 份等，聚合得平均粒径 60 纳米的胶乳 (I-1)。

胶乳 (I-1) 2 份 (固体成分)、水 250 份、丙烯酸丁酯 100 份、甲基丙烯酸烯丙酯 1.2 份、二辛基碘基琥珀酸钠 1 份、氮气置换、乙二胺四醋酸二钠 0.005 份、硫酸亚铁 0.002 份、加氢过氧化物 0.8 份、甲醛次硫酸钠 0.2 份，聚合得平均粒径 190 纳米的胶乳 (II-2)。

酸性胶乳 S 甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸 (70/14/16)，乳化剂含量约为 0.3%。

胶乳 (II-2) 100 份、调整为固体成分 31% 的胶乳，添加酸性胶乳 S 3.2 份，扩径为 380 纳米的胶乳 (II-6)；胶乳 (II-6) 60 份 (固体成分) 接枝苯乙烯 (30 份)、丙烯腈 (10 份) 得接枝共聚物 (III-3)。此时不考虑洗涤分离的过程，乳化剂含量已明显小于 2%。

实施例 8 用 23 份 (III-3)、77 份苯乙烯-丙烯腈 (AS) 树脂共混。

因此对比文件 1 公开的上述技术方案公开了权利要求 1 要求保护的技术方案的全部技术特征，所以权利要求 1 不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

同理，权利要求 2-4、6、8、9 也不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

权利要求 5 对权利要求 4 所述酸型乳化剂进一步限定为烯基丁二酸或其盐，这些属于本领域公知内容。本领域技术人员很容易在对比文件 1 的技术方案的基础上结合上述公知内容获得权利要求 5 要求保护的技术方案，不具有突出的实质性特点和显著的进步，所以权利要求 4 无新颖性时，权利要求 5 不符合专利法第 22 条第 3 款创造性的规定。

权利要求 10 要求保护一种制备接枝共聚物 G 的方法，如前面所述的对比文件 1 的技术方案公开了权利要求 10 要求保护的技术方案的全部技术特征，所以权利要求 10 不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

同理，权利要求 11 也不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

权利要求 12 对权利要求 11 所述酸型乳化剂进一步限定为烯基丁二酸或其盐，这些属于本领域公知内容。本领域技术人员很容易在对比文件 1 的技术方案的基础上结合上述公知内容获得权利要求 12 要求保护的技术方案，不具有突出的实质性特点和显著的进步，所以权利要求 11 无新颖性时，权利要求 12 不符合专利法第 22 条第 3 款创造性的规定。

权利要求 13 要求保护一种热塑性树脂合成物，如前面所述的对比文件 1 的技术方案公开了权利要求 13 要求保护的技术方案的全部技术特征，所以权利要求 13 不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

同理，权利要求 14 也不符合专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

权利要求 15 对权利要求 13 进一步限定：还包括另一种选自 ABS 等的接枝共聚物，用多种抗冲改性剂的粒子对树脂改性，是本领域公知的内容，所以本领域技术人员在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识很容易

5.  本通知书引用下述对比文献 (其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期 (或抵触申请的申请日)
1	WO9847961	1998年10月29日
2		年月日
3		年月日
4		年月日

6. 审查的结论性意见:

关于说明书:

申请的内容属于专利法第5条规定的不授予专利权的范围。  
 说明书不符合专利法第26条第3款的规定。

关于权利要求书:

权利要求\_\_\_\_\_属于专利法第25条规定的不授予专利权的范围。  
 权利要求 1-4、6、8-11、13、14 不具备专利法第22条第2款规定的新颖性。  
 权利要求 5、12、15、16-19、20、21 不具备专利法第22条第3款规定的创造性。  
 权利要求\_\_\_\_\_不具备专利法第22条第4款规定的实用性。  
 权利要求 1、13 不符合专利法第26条第4款的规定。  
 权利要求\_\_\_\_\_不符合专利法第31条第1款的规定。  
 权利要求 1、6、10、~~13~~、16-19 不符合专利法实施细则第20条至第23条的规定。  
 权利要求\_\_\_\_\_不符合专利法第9条的规定。  
 权利要求\_\_\_\_\_不符合专利法实施细则第12条第1款的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。  
 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。  
 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第37条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的 肆 个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
- (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第33条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
- (3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交给中国专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
- (4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来中国专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 2 页, 并附有下述附件:

引用的对比文件的复印件共 1 份 35 页。

申请号: 00813311.5

第 1 次审查意见通知书正文

2

获得权利要求 15 要求保护的技术方案, 无突出的实质性特点和显著的进步, 权利要求 15 不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

权利要求 16、17、18、19 分别对权利要求 13 所述的热塑性树脂合成物的阻燃组分、填料组分加以限定。对比文件 1 提示讲所述接枝聚合物与苯乙烯-丙烯腈 (AS)、聚氯乙烯等树脂的组合物中可加入稳定剂、阻燃剂、无机填料等助剂, 权利要求 16 所述溴阻燃剂与锑化合物联用作阻燃组分、权利要求 17 所述磷阻燃剂组分及含量和权利要求 18 所述的氯化聚乙烯等作阻燃组分都是本领域公知内容, 权利要求 19 所述向树脂合成物中加入无机填料也属公知内容, 以上公知内容可见《塑料橡胶加工助剂》(化学工业出版社 1983 年 5 月第 1 版 山西省化工研究所编) 第 424-427 页、第 465-470 页, 所以本领域技术人员在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识很容易获得权利要求 16、17、18、19 要求保护的技术方案, 无突出的实质性特点和显著的进步, 权利要求 16、17、18、19 不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

对比文件 1 提示讲所述接枝聚合物与苯乙烯-丙烯腈 (AS) 等树脂的组合物中可加入稳定剂、阻燃剂等助剂, 并通过挤出、注射成型获得制品, 所以本领域技术人员在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识很容易获得权利要求 20、21 要求保护的技术方案, 无突出的实质性特点和显著的进步, 权利要求 20、21 不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

权利要求 1 中“芳香族卤代化合物”得不到说明书的实质性支持, 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定, 因为说明书实施例中并未涉及“芳香族卤代化合物”。

权利要求 1 中“接枝共聚物 (G)”的括号使权利要求不清楚, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定, 请删去括号。同样, 权利要求 2-15 中诸如“(G)、(F)、(S) ……”的括号都应删去, 同时, 说明书也作相应修改。

权利要求 1 语段的中间出现“句号”, 应修改为“逗号”。

权利要求 1 对于接枝共聚物的特征描述不清楚, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定, 不清楚“被接枝物是什么”、“接枝物是什么”、“各组分含量是多少”。

权利要求 6 的“或更高”一词使权利要求保护范围不清楚, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

权利要求 10 所述“步骤”笼统、含糊, 不清楚权利要求所要求保护的范围, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

权利要求 13 中所述“其它热塑性树脂”概括范围太宽, “聚烯烃树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚树脂、聚苯醚树脂、缩醛树脂、聚苯硫醚树脂、PEEK、PES”得不到说明书的实质性支持, 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。另外, 权利要求 13 中“其它接枝共聚物 S 和热塑性树脂 F 的重量百分比为 99-0%”是不清楚的, 不清楚 S、F 含量各是多少, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

权利要求 16—19 中“热塑性树脂合成物量为 100”, 使权利要求不清楚, 不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

说明书第 5 页“乳化剂分子占有面积的单位不清楚”, 不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。

基于上述理由, 本申请按照目前的文本还不能被授予专利权。请申请人按照本通知书提出的审查意见对申请

申请号: 00813311.5

第一次审查意见通知书正文

3

文件进行修改, 克服所存在的缺陷, 并论述被授予专利权的理由, 并注意对申请文件的修改应当符合专利法第 33 条的规定, 不得超出原说明书和权利要求书记载的范围。

世界知的所有権機関  
国際特許局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 51/04, 101/00, C08F 291/02		A1	(11) 国際公開番号 WO98/47961
			(43) 国際公開日 1998年10月29日 (29.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01815 (22) 国際出願日 1998年4月21日 (21.04.98) (30) 優先権データ 特願平9/107782 1997年4月24日 (24.04.97) JP		高木 彩(TAKAKI, Akira)[JP/IP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13 Hyogo, (JP) (74) 代理人 井理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIWA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 錬糊化學工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/IP] 〒530-8283 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および 刀根宏司(TONE, Hiroshi)[JP/IP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17-2118 Hyogo, (JP) 由井孝治(YUI, Koji)[JP/IP] 〒651-2113 兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬344-309 Hyogo, (JP) 三島育宏(MISHIMA, Ikuhiro)[JP/IP] 〒675-0025 兵庫県加古川市尾上町美田1432-7 Hyogo, (JP) 和田一仁(WADA, Kazuhito)[JP/IP] 〒673-0015 兵庫県明石市花園町1-21 シティハイツⅢ503 Hyogo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: IMPACT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION (54)発明の名称 耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物			
(57) Abstract A thermoplastic resin composition comprising (A) a thermoplastic resin and (B) graft copolymer particles each having a hollow rubber moiety (in which the volume of the cavity is 1 to 70 %) and a graft chain in an A-to-B weight ratio in the range of 2/98 to 90/10. The impact resistance is further improved by the effect of the cavities in the graft copolymer particles.			

## (57)要約

熱可塑性樹脂 (A) および中空ゴム部における中空部の占める体積割合が 1 ~ 70 容量 % である中空ゴム部とグラフト鎖を有するグラフト共重合体粒子 (B) を重量比 A / B で 2 / 98 ~ 90 / 10 の範囲で含む熱可塑性樹脂組成物。グラフト共重合体粒子中の中空部の働きにより耐衝撃性がさらに向上する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LR リベリア	SK スロヴァキア
AM アルメニア	FR フランス	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AT オーストリア	GA ガボン	LT リトアニア	SN セネガル
AU オーストラリア	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
AZ アゼルバイジャン	GE グレナダ	LV ラトヴィア	TD チェード
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH グルジア	MC モナコ	TG トーゴ
BB バルバドス	GM ガーナ	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BE ベルギー	GN ガンビア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BI ベナン	GR ギリシャ	共和國	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR 克ロアチア	ML 馬来	UA グルジア
BY ベラルーシ	HU ベンガリ	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 美国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG ロンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN グイニトナム
CH スイス	IS アイスランド	NE ニジエール	YU ユーロスマリバ
CI コートジボアール	IT イタリア	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	JP 日本	NO ノルウェー	
CN 中国	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
CY キプロス	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	RU ロシア	
DK デンマーク	LC セントルシア	SD スーダン	
EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン	
ES スペイン	LK 斯里・ランカ	SG シンガポール	
		SI スロヴェニア	

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

明 細田 舜

耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物技術分野

本発明は耐衝撃性の熱可塑性樹脂組成物、さらに詳しくは中空ゴム部を有するグラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

従来から熱可塑性樹脂、たとえばポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリスチレン、ステレンーアクリロニトリル共重合体などの芳香族ビニル系樹脂、ポリカーボネートなどのカーボネート系樹脂、ナイロン6などのアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエスチル系樹脂、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、あるいはこれらの樹脂のポリマーアロイ、たとえばステレンーアクリロニトリル共重合体とポリカーボネートのアロイ、 $\alpha$ -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体とポリ塩化ビニルのアロイ、ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのアロイなどはそのままでは耐衝撃性が低い。これらの樹脂およびそのアロイの耐衝撃性を改良するため、ゴム粒子に各種の単量体をグラフト共重合してえられるグラフト共重合体粒子を配合することが、一般的に広く行なわれている。このグラフト共重合体粒子の配合による耐衝撃性の改良度は劇的なものであるが、さらに耐衝撃性を効率よく向上するべく、グラフト共重

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

2

合体粒子の改良が従来から多く提案されている。従来のこれらの提案は、ゴム粒子の  $T_g$  を低くする方法（特開平2-1763号公報、特開平8-100095号公報）、ゴム粒子のゲル含量を制御する方法、グラフト共重合体粒子のゴム粒子の粒子径、粒子径分布をマトリックスである熱可塑性樹脂に合わせる方法（S. Wu, Polymer Engineering and Science, 30, 753(1990)）、マトリックスである熱可塑性樹脂との相溶性を制御する方法（特開平2-251553号公報）などである。

しかし、これらの方法で耐衝撃性を向上することはほぼ限界に達しており、これ以上の飛躍的な耐衝撃性の向上は困難である。また、グラフト共重合体粒子の配合量を多くすると他の特性、たとえば加工性、耐候性、経済性が低下するという問題がある。

また、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上にはクレーズや剪断降伏が重要な役割を果たしている。これらの現象が生ずるためには成形体中での応力集中が不可欠であり、その目的のためにゴム粒子が配合されている。このゴム粒子の大きさ、形や柔らかさ（ゴムの  $T_g$  や架橋度）を最適化することも応力集中度に大きな影響を及ぼすが、ゴム粒子に大きな空間を予め空けておくことは応力集中度にさらに大きな影響を与えるとの予測がなされている（成澤郁夫著「プラスチックの耐衝撃性」131頁、155頁、（株）シグマ出版発行（1994年））。しかし、かかる提案は予測に止まり、どのように実現するかについては明らかにされていない。

本発明者らは、グラフト共重合体粒子の中空化を実現するため、通常なら検討しない技術分野の異なる技術に

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

3

まで対象として種々研究を重ね、塗料の分野で知られている粒子の中空化技術を応用するときに中空のグラフト共重合体粒子を製造することができ、しかも熱可塑性樹脂に配合すると耐衝撃性がさらに向上することが見出され、本発明を完成するに至った。

### 発明の開示

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂（A）および中空ゴム部とグラフト鎖を有するグラフト共重合体粒子（B）を重量比A／Bで2／98～90／10の範囲で含む耐衝撃性が改良された熱可塑性樹脂組成物に関する。

該グラフト共重合体粒子は、中空ゴム部10～95重量%と該ゴム部にグラフト共重合可能なビニル系単量体を重合してなるグラフト鎖5～90重量%とからなる粒子であることが好ましい。

また、グラフト共重合体粒子の中空ゴム部における中空部の占める体積割合は、中空ゴム部の1～70容量%であることが好ましく、さらに中空ゴム部が平均粒径50～2000nmの中空ゴム粒子であることが好ましい。

グラフト共重合体粒子を構成する中空ゴム部のゴムとしては、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴムまたはオレフィン系ゴムであるゴム重合体であるか、あるいは架橋性単量体0.05～40重量%、該架橋性単量体と共重合可能な単量体99.95～60重量%および親水性単量体0～0.5重量%を重合し架橋してえられる架橋共重合体100部（重量部。以下同様）に該架橋共重合体と異なる重合体0.05～50部を配合してなるゴム組成物であることが好ましい。

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

4

グラフト共重合体粒子を構成するグラフト鎖の原料ビニル系单量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、塩化ビニルおよび(メタ)アクリル酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系单量体60~100重量%と該单量体と共に重合可能な他の单量体0~40重量%とからなるビニル系单量体またはビニル系单量体混合物が好ましくあげられる。

本発明の一方の成分である熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、カーボネット系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂およびオレフィン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましくあげられる。塩化ビニル系樹脂としては塩化ビニル単位を50重量%以上含むものが好ましく、芳香族ビニル系樹脂としては芳香族ビニル単位を50重量%以上含むものが好ましい。

また、熱可塑性樹脂として、芳香族ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、カーボネット系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂またはオレフィン系樹脂の少なくとも1種を含むポリマーアロイ、特に芳香族ビニル系樹脂と塩化ビニル系樹脂とのポリマーアロイも好ましく使用できる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の耐衝撃性が改良された熱可塑性樹脂組成物は基本的に熱可塑性樹脂とグラフト共重合体粒子とからなる。

該グラフト共重合体粒子は、中空ゴム部と、該中空ゴム部にグラフトしているグラフト鎖からなる。

中空ゴム部は、中空のゴム粒子で構成されている。中空ゴム粒子は塗料の分野の技術を応用することによって製造できる。たとえば (a) W/O/W エマルジョンを作製し O 層の単量体を重合させる方法 (O: 親油性、W: 親水性) 、(b) 膨潤性のコアを有するコア-シェル粒子をシェル層の  $T_g$  以上の温度で膨潤させて中空化する方法、(c) 溶解度パラメーターの異なる重合体の二段重合による方法、(d) 架橋性単量体と親水性単量体を含む重合性単量体混合物と油性物質とを水中で微分散して O/W エマルジョンを作り、ついで重合し架橋したのち油性物質を除去する方法、(e) 粒子中に共重合させているカルボン酸単位が酸性またはアルカリ性条件下において粒子中を移動する現象を利用する方法などが採用できる (杉村孝明ら著、「合成ラテックスの応用」285頁、(社) 高分子刊行会発行 (1993年))。

本発明においては前記 (a) ~ (e) のいずれの方法によっても中空ゴム粒子を製造できるが、中空ゴム部のゴムを硬くしない点から (b) 法および (e) 法が好ましく採用できる。

(d) 法は、完全な中空ゴム部を合成する点では問題はないが、架橋剤を多量に使用するとゴムが硬くなり、衝撃強度が低下する問題を起こすことがある。

(b) 法としては、たとえばつきのような製法が例示できる。まずゴム重合体の粒子または硬質重合体粒子をコアとする。これらの重合体粒子の水性分散液またはラテックスに、シェルを形成するゴム重合体用の単量体混合物およびコアの重合体粒子を膨潤する油性物質を加えると、油性物質がコアの重合体粒子を膨潤させる。充分

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

6

膨潤した時点で単量体混合物を重合させてゴム重合体からなるシェルを形成する。ついでコアを膨潤させている油性物質を除去することによりコアを収縮させるとゴム重合体のシェルとコアの重合体粒子との間に空隙が生じ、中空ゴム粒子がえられる。

以上のように種々の方法で中空ゴム粒子が製造でき、本発明における中空ゴム粒子はいずれの方法で製造されたものでもよい。

本発明におけるグラフト共重合体粒子の中空ゴム部を構成する「中空ゴム粒子」は、中空ゴム粒子の内部に空隙（中空部）を有していねばよい。

この中空部（空隙）の形状は特に限定されず、球状でも偏平な球状でも孔状、ハニカム状でもよい。また中空部内表面に凹凸や突起が存在していてもよい。また空隙も1個に限らず多数個でもよく、ハニカム状やサラミ状などであってもよい。

本発明においては、中空ゴム粒子がどのような形態であっても、耐衝撃効果が顕著にえられる中空部の体積割合（空隙率）は、中空ゴム粒子の全体積の1～70容量%、好ましくは3～60容量%、特に好ましくは5～50容量%である。

中空ゴム粒子の平均粒子径は、耐衝撃性に優れる点から50～2000nm、さらに60～1700nm、特に70～1500nmが好ましい。粒径分布は特に限定されず、小粒子径側を多くしたり、大粒子径側を多くしたり、著しくシャープな分布としてもよい。

中空ゴム粒子のゴム重合体としては、耐衝撃性に優れる点からガラス転移点（T<sub>g</sub>）が0℃以下、さらに-20

℃以下、特に-30℃以下のゴム重合体が好ましい。また、中空部の形成を容易にし、かつ空隙率を制御できる点および耐衝撃性を安定して発現させる点から、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴムまたはオレフィン系ゴムが好ましい。

ジエン系ゴムとしては、たとえばブタジエンゴム、ステレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどがあげられる。アクリル系ゴムとしては、たとえばアクリル酸ブチルゴム、ブタジエン-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム、メタクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸ステアリル-アクリル酸ブチルゴム、ジメチルシロキサン-アクリル酸ブチルゴム、シリコーン系ゴムとアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴムなどがあげられる。シリコーン系ゴムとしては、たとえばポリジメチルシロキサンゴムなどがあげられる。オレフィン系ゴムとしては、たとえばエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどがあげられる。これらのうち、空隙率の制御が容易な点や耐衝撃性の向上が大きい点に加えて、ラテックス状態とすることができて製造が容易な点からジエン系ゴムおよびアクリル系ゴムが好ましい。限定されないより好ましいゴムとしては、ステレン-ブタジエンゴム、アクリル酸ブチルゴムなどがあげられる。

本発明ではさらに前記(b)法で製造される中空ゴム粒子をグラフト共重合体粒子の材料として用いることが好ましい。この技術について以下説明する。

まず、コアとすべき重合体(I)の粒子を製造する。

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

8

この重合体粒子（I）は油性物質で膨潤するものであればよく、また、中空部の形成に重要な役割を果たす。

コアの重合体粒子の材料としては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのジエン系ゴム、アクリル酸ブチルゴム、ブタジエン-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム、メタクリル酸2-エチルヘキシル-アクリル酸ブチルゴム、アクリル酸ステアリル-アクリル酸ブチルゴム、ジメチルシロキサン-アクリル酸ブチルゴム、シリコーン系ゴムとアクリル酸ブチルゴムとの複合ゴム、メタクリル酸ブチルゴムなどのアクリル系ゴム、ポリジメチルシロキサンゴムなどのシリコーン系ゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどのオレフィン系ゴムなどのゴム系重合体；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などの硬質重合体があげられる。耐衝撃性を向上させる点からはゴム系重合体の方が好ましい。これらの重合体粒子は乳化重合により製造することが好ましい。乳化重合は通常の方法で実施できる。

つぎに、この重合体（I）粒子をコアとし、その周囲に重合体（I）と異なるゴム物性をもちシェルとなる架橋共重合体（II）を形成するが、シェルのゴム重合体を形成するまえに、コアの重合体粒子を油性物質で膨潤して体積を増大させておく。油性物質は用いるコアの重合体およびシェル形成用の单量体に応じて適宜選定すればよく、たとえばコアがジエン系ゴムであるばあいはトルエン、ベンゼンなどが用いられる。また、特に油性物質

を添加しないばあいでもシェルの重合に使用するモノマーによってはコア重合体粒子を膨潤させ、その後重合による体積収縮により中空粒子を形成する。油性物質はシェルの重合操作の点から、後述するシェル形成用の单量体と混合して添加するのが好ましい。

シェル形成用の单量体は、重合により前記の中空ゴム粒子のゴム重合体を形成しうる单量体である。好ましい組成としては、架橋性单量体（1）0.05～40重量%、該架橋性单量体（1）と共に重合可能な单量体（2）99.95～60重量%および親水性单量体（3）0～0.5重量%が好ましく、さらに架橋性单量体（1）0.1～35重量%および单量体（2）99.9～65重量%、特に架橋性单量体（1）0.3～30重量%および单量体（2）99.7～70重量%が好ましい。

ゴム物性は单量体（2）が主として与え、架橋性单量体（1）は中空ゴム粒子形状を保つ働きをする。架橋性单量体（1）としては分子中に2個以上の重合性の官能基を有する公知の架橋剤が用いられ、たとえば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ボリエチレンケリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメリット酸トリアリル、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどの1種または2種以上があげられる。

該架橋性单量体（1）と共に重合可能な单量体（2）としては、前記の中空ゴム粒子のゴム重合体の主要部をなすものであり、ジエン系ゴムを与えるものとしてたとえ

ばブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系单量体またはブタジエンとスチレンとアクリロニトリルの单量体混合物；アクリル系ゴムを与えるものとしてたとえばアクリル酸ブチル単独またはアクリル酸ブチルとアクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数2～18のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルもしくはブタジエン、ジメチルシロキサンなどとの单量体混合物などがあげられる。

シェル用の重合体（II）とコア用の重合体（I）との好ましい組合せは、たとえば（I）ジエン系ゴムと（II）アクリル系ゴムなどがあげられ、より具体的には（I）スチレン-ブタジエンゴムと（II）アクリル酸ブチルゴムなどがあげられる。

架橋共重合体（II）の合成はいかなる重合法でもよいが、粒子径制御の安定性、耐衝撃性の向上の点から好ましくは乳化重合法で合成する。重合に使用する重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤は特に限定されない。重合開始剤としては、過硫酸カリウムなどの熱分解開始剤、Fe-還元剤-有機パーオキサイドなどのレドックス系開始剤など公知の開始剤が使用できる。連鎖移動剤としてはt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、テルピノレンなど公知の連鎖移動剤が使用できる。乳化剤としてはオレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩系乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数12～20のアルキルスルホン酸

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

11

ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホン酸金属塩系乳化剤など公知の乳化剤が使用できる。重合温度、重合時間は、单量体や開始剤により適宜選定すればよい。経済性、重合安定性の点から好ましくは30～120℃で2～50時間の範囲である。

重合の際、同時に架橋も生ずる。架橋共重合体(Ⅱ)のゲル分率は、耐衝撃性の点から好ましくは5～100重量%、さらに好ましくは10～100重量%、特に好ましくは20～100重量%である。マトリックス樹脂や必要な特性に応じてゲル分率の低いゴム重合体とゲル分率の高いゴム重合体を混合してもよい。

重合終了後にコアの重合体粒子(Ⅰ)を膨潤している油性物質を蒸発などにより除去することによってコアの重合体粒子(Ⅰ)が収縮し、シェルとコアの間に空隙が生じ中空ゴム粒子がえられる。この方法によれば、中空ゴム粒子中に中空部が占める体積割合(空隙率)は1～70容量%となる。

以上に本発明で用いる中空ゴム粒子の製造を(b)法に代表させて説明したが、前記の他の製造法(a)～(e)によっても本発明に使用可能な中空ゴム粒子を製造できる。

かくしてえられた中空ゴム粒子にビニル系单量体をグラフト共重合することによりグラフト鎖を設ける。二のグラフト鎖はゴム粒子を熱可塑性樹脂に均一に分散させる作用を果たすものである。中空ゴム粒子とグラフト鎖の割合は、好ましくは中空ゴム粒子10～95部とグラフト鎖5～90部、さらに好ましくは中空ゴム粒子15～92部とグラフト鎖8～85部、特に中空ゴム粒子20～92部と

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

12

グラフト鎖 8 ~ 80部である。この範囲とすることにより、優れた耐衝撃性の向上効果がえられる。

グラフト鎖を構成するビニル系単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル化合物、塩化ビニルなどがあげられる。さらにこれらと共重合可能な単量体を任意成分としてグラフト鎖の多くても40重量%となるように併用してもよい。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -イソプロピルスチレン、クロルスチレン、プロムスチレンなどの少なくとも1種があげられる。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの少なくとも1種があげられる。(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリルなどの炭素数1~18のアルキル基を有する少なくとも1種のメタクリル酸エステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリルなどの炭素数1~18のアルキル基を有する少なくとも1種のアクリル酸エステルがあげられる。

共重合可能なその他の単量体としては、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレートなどの前記(メタ)アクリル酸エステル化合物以外の(メタ)アクリル酸誘導体およびマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物などがあげられる。これらは、1種または2種以上あってもよい。

グラフト鎖は、いかなるグラフト共重合法でも合成できるが、グラフト率制御の安定性、耐衝撃性の点から好ましくは乳化重合法で合成する。

グラフト共重合に使用する重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤は特に限定されない。重合開始剤としては、過硫酸カリウムなどの熱分解開始剤、Fe-還元剤-有機パーオキサイドなどのレドックス系開始剤など公知の開始剤が使用できる。連鎖移動剤としてはt-ードデシルメルカプタン、n-ードデシルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、テルビノレンなど公知の連鎖移動剤が使用できる。乳化剤としてはオレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ロジン酸ナトリウムなどの脂肪酸金属塩系乳化剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、炭素数12~20のアルキルスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホン酸金属塩系乳化剤など公知の乳化剤が使用できる。重合温度、重合時間は、単量体や開始剤により適宜選定すればよい。経済性、重合安定性の点から好ましくは30~120°Cで2~30時間の範囲である。

乳化グラフト共重合は、前記の中空ゴム粒子の乳化分散液にビニル系単量体と開始剤などを加えることによって行なうことができる。ビニル系単量体の添加方法は特に限定されず、一括添加してもよいし、分割添加または連続添加してもよい。中空ゴム粒子に比してビニル系単量体の量を少なくするばあいは、グラフト効率を高めかつ耐衝撃性を向上させる点から、使用するビニル系単量体全量の60重量%以上を連続添加することが好ましい。グラフト率は、耐衝撃性を向上させる点から5~100重

量%、さらに8～80重量%、特に10～70重量%であるのが好ましい。

グラフト共重合体粒子の平均粒子径は衝撃強度発現の点から50～200nmが好ましい。

かくして中空ゴム部とグラフト鎖を有するグラフト共重合体粒子（B）がえられる。このグラフト共重合体粒子（B）は熱可塑性樹脂（A）に配合するときは、優れた耐衝撃性を樹脂組成物に与える。グラフト共重合体粒子の配合量は、グラフト共重合体粒子の種類や空隙率、熱可塑性樹脂の種類などによって異なるが、熱可塑性樹脂（A）／グラフト共重合体粒子（B）は重量比で2／98～90／10、さらに3／97～80／20、特に4／96～70／30の範囲で配合することが耐衝撃性向上の面から好ましい。

本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、カーボネット系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂またはオレフィン系樹脂の1種または2種以上があげられる。これらの樹脂は耐衝撃性の改善が特に求められている樹脂である。

塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、塩化ビニル単位を50重量%以上含む塩化ビニル共重合体（共重合成分は酢酸ビニル、エチレンなど）などがあげられる。耐衝撃性や加工性の向上の点から、重量平均分子量は2万～10万が好ましい。

アクリル系樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート単位を50重量%以上含むメチルメタクリレート共重合体（共重合成分はメチルアクリレ

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

15

ト、ブチルアクリレート、ステレンなど)などがあげられる。また重量平均分子量は耐衝撃性や加工性の向上の点から2万~20万であるのが好ましい。

芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ステレン-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン- $\alpha$ -メチルステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-マレイミド共重合体、ステレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、ステレン- $\alpha$ -メチルステレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体などがあげられる。耐衝撃性、加工性の点から重量平均分子量は10,000~500,000、さらに20,000~400,000、特に30,000~300,000であるのが好ましい。

カーボネート系樹脂としては、ビスフェノール系ポリカーボネート、脂肪族ポリカーボネートなどがあげられる。耐衝撃性、加工性の点から、数平均分子量は1,000~100,000、さらに5,000~80,000、特に10,000~60,000であるのが好ましい。

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどがあげられる。耐衝撃性、加工性の点から、数平均分子量で1,000~100,000、さらに5,000~80,000、特に10,000~60,000であるのが好ましい。

アミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン12などがあげられる。耐衝撃性、加工性の点から、数平均分子量で1,000~100,000、さらに5,000~80,000、特に10,000~60,000であるのが好ましい。

オレフィン系樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエ

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

16

チレン、環状ポリオレフィンなどがあげられる。

さらにこれらの塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、カーボネート系樹脂、ポリエスチル系樹脂、アミド系樹脂、オレフィン系樹脂のうちの1種以上の樹脂を使用するポリマー・アロイ、たとえば、塩化ビニル系樹脂-芳香族ビニル系樹脂のアロイのほか、ステレン-アクリロニトリル共重合体とポリカーボネートのアロイ、ステレン-アクリロニトリル共重合体とナイロン6のアロイ、ポリエチレンテレフタレートとポリカーボネートのアロイ、ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのアロイなども熱可塑性樹脂として使用できる。

特に芳香族ビニル系樹脂と塩化ビニル系樹脂とのアロイは流動性の点で好ましい。このアロイに用いる芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ステレン-アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-マレイミド共重合体、ステレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、ステレン- $\alpha$ -メチルスチレン-マレイミド-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体などがあげられる。耐衝撃性、加工性の向上の点から、重量平均分子量は10,000~300,000、さらに15,000~200,000、特に20,000~150,000であるのが好ましい。塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル単位を80重量%以上含む共重合体（共重合成分はエチレンなど）、塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。塩化ビニル系樹脂の重合度は、耐衝撃性、加工性の向上の点か

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

17

ら、300～2000、さらに400～1500、特に450～1300であるのが好ましい。芳香族ビニル系樹脂と塩化ビニル系樹脂の配合比率（重量比）は、耐衝撃性、加工性の向上の点から、芳香族ビニル系樹脂／塩化ビニル系樹脂が、5／95～90／10、さらに10／90～80／20、特に15／85～75／25であるのが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、通常よく知られた酸化防止剤、熱安定剤、UV吸収剤、顔料、帯電防止剤、滑剤などを必要に応じて適宜使用できる。特に、芳香族ビニル系樹脂や塩化ビニル系樹脂に用いられるフェノール系、イオウ系、リン系、ヒンダードアミン系などの安定剤類；Sn系安定剤、Pb系安定剤、Ca系安定剤などの安定剤類；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤；およびオルガノポリシロキサン、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル、高級脂肪酸のアミドまたはビスアミドおよびその変性体、オリゴアミド、高級脂肪酸の金属塩類などの内部滑剤や外滑剤などは、本発明の組成物を成形用樹脂としてより高性能なものとするために用いることができる。また、公知の難燃剤、強化剤、充填剤などを添加することもできる。難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールAなどのブロム系、トリフェニルホスファイトなどのリン系の有機化合物、Mg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO系などの無機金属化合物などがあげられる。強化剤、充填剤としては、ガラス繊維、カーボン繊維、ステンレス繊維、アルミフレーク、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ウイスカなどがあげられる。

これらの安定剤、滑剤、難燃剤、強化剤、充填剤など

は、単独でもまた2種以上混合して使用することもできる。

本発明のグラフト共重合体粒子（B）と熱可塑性樹脂（A）の樹脂混合物は、それらの製造方法によって異なるが、たとえば、これらをラテックス、スラリー、溶液、粉末、ペレットなどの状態あるいはこれらを組合わせて混合して製造できる。グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂の両者がラテックスのばあい、ポリマー粉末を回収するときは通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属の塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することでラテックスを凝固した後、脱水乾燥すればよい。またスプレー乾燥法も使用できる。

安定剤や滑剤の添加は、使用する量の一部を分散液の状態で前記樹脂のラテックスあるいはスラリーに添加することもできる。

本発明の樹脂組成物は、グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂の粉末またはペレットあるいはこれらの混合物からなる粉末、ペレットを、必要なら安定剤、滑剤、難燃剤、強化剤、充填剤、顔料などを配合し、バンパリミキサー、ロールミル、1軸押出し機、2軸押出し機などの公知の溶融混練機にて混練することにより調製することができる。

本発明の樹脂組成物は、押出成形法、射出成形法、真空成形法など既知の成形法により、成形ができ、耐衝撃性にさらに優れた成形品を提供できる。

以下、本発明を具体的な製造例および実施例で示すが、これら実施例は本発明を限定するものではない。実施例中の「部」は重量部を、「%」は特に断らない限り重量%を示す。

#### 製造例

##### [1] コア用の重合体粒子(I)のラテックスの製造

###### (1) ラテックス(I-1)の製造

耐圧重合機(100リットル)に水200部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、オレイン酸ナトリウム3.5部、リン酸三カリウム0.4部、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩0.2部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.005部、硫酸第一鉄(七水塩)0.002部、t-ドデシルメルカプタン10部、スチレン(St)25部、ブタジエン(Bd)75部を仕込んだ。50℃に昇温した後、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.1部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を加えて、15時間重合し、平均粒子径が60nmのコア用の重合体(スチレン-ブタジエンゴム)ラテックス(I-1)をえた。

###### (2) ラテックス(I-2)の製造

耐圧重合機(100リットル)に水200部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、ブタジエン(Bd)100部、オレイン酸ナトリウム1部、ロジン酸ナトリウム2部、炭酸ナトリウム0.05部、過硫酸カリウム0.2部、t-ドデシルメルカプタン0.2部を仕込んだ。60℃まで昇温して重合を開始し、重合を12時間で終了してコア用のブタジエンゴムラテックス(I-2)をえた。重合転化率は96%であり、ラテックスの平均粒子径は85nmであった。

###### (3) ラテックス(I-3)の製造

純水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、オクタメチルシクロテトラシロキサン(MeSi)100部、テトラエトキシシラン(EtSi)2部、gamma-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部をホモジナイサーにて乳化分散しオルガノシロキサンのラテックスをえた。

重合機内を脱気し、窒素置換した後、上記のオルガノシロキサンのラテックスを重合機に仕込み、80°Cに昇温し、ドデシルベンゼンスルホン酸0.2部を加え、5時間攪拌した。23°Cで24時間放置した後水酸化ナトリウムで中和し重合を終了した。重合転化率は90%であり、シリコーンゴムラテックス(I-3)の平均粒子径は130nmであった。

#### ・(4) ラテックス(I-4)の製造

重合機に純水200部を仕込み、重合機内を脱気し、窒素置換した後、パルミチン酸ナトリウム0.15部を仕込んだ。45°Cまで昇温し、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.01部、硫酸第一鉄(七水塩)0.0025部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.4部を加えた。ついでメタクリル酸ブチル(BMA)100部、トリアリルシアヌレート1.5部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.2部の混合物を8時間連續滴下した。滴下開始1.5時間後と3時間後に各々パルミチン酸ナトリウム0.15部を添加した。滴下終了後、45°Cで1時間攪拌し、重合を終了した。重合転化率は96%であり、メタクリル酸ブチルゴムラテックス(I-4)の平均粒子径は185nmであった。

#### 〔2〕中空ゴム粒子(II)の製造

##### ・(1) 中空ゴム粒子(II-1)の製造

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

21

重合機にゴムラテックス（I-1）10部（固形分）と水70部を仕込み混合した。これにアクリル酸ブチル（BA）75部、メタクリル酸アリル（ALMA）7.5部、トルエン19部、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.75部（固形分）、水400部の混合物をホモジナイザーにより微分散して加え、室温で2時間攪拌した。重合機内を窒素置換した後、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.005部、硫酸第一鉄（7水塩）0.002部、パラメンタンハイドロパーオキサイド1部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を加え、40°Cで2時間重合させて中空ゴム粒子（II-1）をえた。

### （2）中空ゴム粒子（II-2）の製造

重合機にゴムラテックス（I-1）2部（固形分）と水250部を仕込み混合した。これにアクリル酸ブチル（BA）100部、メタクリル酸アリル（ALMA）1.2部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1部（固形分）、水200部の混合物をホモジナイザーにより微分散して加え、室温で2時間攪拌した。重合機内を窒素置換した後、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.005部、硫酸第一鉄（7水塩）0.002部、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.8部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を加え、40°Cで2時間重合し、平均粒子径190nmの中空ゴム粒子（II-2）のラテックスをえた。重合転化率は96%であり、空隙率は26容量%であった。

### （3）中空ゴム粒子（II-3）の製造

（II-2）と同様の方法で、ラテックス（I-1）を4部、メタクリル酸アリル（AMA）0.8部を使用する以外は（II-2）と同様の方法で平均粒子径110nmの中空ゴ

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

22

ム粒子（II-3）をえた。重合転化率は95%であり、空隙率は22容量%であった。

(4) 中空ゴム粒子（II-4）および（II-5）の製造  
中空ゴム粒子（II-2）のラテックス30部（固体分）とゴムラテックス（I-2）70部（固体分）を混合し、固体分31%のラテックスに調整した。このラテックスをpH11としたのち、酸ラテックス（S）3.2部を添加し、1時間攪拌することにより肥大化して、肥大化した中空ゴム粒子（II-4）のラテックスをえた。平均粒子径は410nmであり、空隙率は8容量%であった。

ゴムラテックス（I-2）に代えてゴムラテックス（I-3）を用いたほかは（II-4）と同様の方法で、肥大化中空ゴム粒子（II-5）のラテックスをえた。平均粒子径は430nmであり、空隙率は8容量%であった。

酸ラテックス（S）はBMA/BA/MA(70/14/16)のゴム共重合体のラテックスであり、特開平8-134316号公報に記載されている方法により製造したもの用いた。

(5) 中空ゴム粒子（II-6）～（II-7）の製造

中空ゴム粒子（II-2）のラテックス100部（固体分）を固体分31%のラテックスに調整した。このラテックスをpH11としたのち、酸ラテックス（S）3.2部を添加し、1時間攪拌することにより肥大化して、中空ゴム粒子（II-6）のラテックスをえた。平均粒子径は380nmであり、空隙率は26容量%であった。

酸ラテックス（S）2.2部を使用したほかは（II-6）と同様の方法で肥大化した中空ゴム粒子（II-7）のラテックスをえた。平均粒子径は590nmであり、空隙率は26

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

23

容量 % であった。

(6) 比較用のゴムラテックス (II-8) ~ (II-9) の製造

ゴムラテックス (I-2) 70部 (固体分) と (I-4) 30部 (固体分) を混合し、固体分 31% のラテックスを調整した。この混合ラテックスを pH 11 としたのち酸ラテックス (S) 3.2部を添加し、1 時間攪拌することにより肥大化して、比較用の肥大化した中実のゴムラテックス (II-8) をえた。平均粒子径は 420nm であり、空隙率は 0 容量 % であった。

ゴムラテックス (I-3) 70部 (固体分) と (I-4) 30部 (固体分) を用いたほかは (II-8) と同様にして比較用の肥大化した中実のゴムラテックス (II-9) をえた。平均粒子径は 400nm であり、空隙率は 0 容量 % であった。

なお、中空ゴム粒子 (II-4) ~ (II-7) および中実のゴム粒子 (II-8) と (II-9) の組成と物性を表 1 にまとめてある。

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

24

表 1

	中空ゴム粒子(II)					比較用 II-9
	II-4	II-5	II-6	II-7	比較用 II-8	
中空ゴム粒子(II) 固形分(部)	II-2 (30)	II-2 (30)	II-2 (100)	II-2 (100)	—	—
ゴムラテックス(I) 固形分(部)	I-2 (70)	I-2 (70)	—	—	I-2 (70) I-4 (30)	I-2 (70) I-3 (30)
酸ラテックス(S) 固形分(部)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
空隙率(容積%)	8	8	26	26	0	0
平均粒子径(nm)	410	430	380	590	420	400

## [ 3 ] 中空グラフト共重合体粒子（Ⅲ）の製造

## （1）グラフト共重合体粒子（Ⅲ-1）の製造

中空ゴム粒子（Ⅱ-1）のラテックス85部（固体分）を45℃に昇温した後、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.15部（固体分）、硫酸第一鉄（7水塩）0.0016部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.004部を加え、ついでメタクリル酸メチル（MMA）13.2部、メタクリル酸ブチル（BMA）1.8部およびクメンハイドロパーオキサイド（CHP）0.012部の单量体混合液を1時間かけて連續添加し、1時間の後重合を行ない平均粒子径130nmの中空グラフト共重合体粒子（Ⅲ-1）のラテックスをえた。

## （2）グラフト共重合体粒子（Ⅲ-2）の製造

中空ゴム粒子（Ⅱ-2）のラテックス65部（固体分）、水250部を重合機に入れ窒素置換した。65℃に昇温した後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.8部（固体分）、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.004部、硫酸第一鉄（7水塩）0.001部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を加え、アクリロニトリル（AN）9部、ステレン（ST）26部およびクメンハイドロパーオキサイド0.3部の混合液を5時間かけて連續追加した（1時間当たりの单量体の追加量は7部）。連續追加開始1.5時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部（固体分）、3時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部（固体分）を追加した。さらに2時間の後重合を行ない、平均粒子径220nmの中空グラフト共重合体粒子（Ⅲ-2）のラテックスをえた。重合転化率は98%であり、グラフト

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

26

鎖の割合は 15% であった。

(3) グラフト共重合体粒子 (III-3) ~ (III-14) の  
製造

表 2 に示す組成とした以外は、グラフト共重合体粒子  
(III-2) と同様にして製造した。

重合転化率およびグラフト鎖の割合を表 2 に示す。

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

27

表 2

		グラフト共重合体粒子(Ⅲ)												
		II-2	II-3	II-4	III-5	III-6	III-7	III-8	III-9	III-10	III-11	III-12	III-13	III-14
中空ゴム粒子(Ⅱ) 固形分(部)		II-2 (65)	II-3 (55)	II-4 (60)	II-5 (55)	II-6 (60)	II-7 (70)	II-8 (25)	II-9 (35)	II-10 -	II-11 -	II-12 -	II-13 -	II-14 -
中実ゴム粒子(Ⅱ) 固形分(部)		-	-	-	-	-	-	-	-	I-4 (65)	II-8 (65)	II-9 (65)	I-4 (25)	I-4 (35)
グラフト樹脂(部)														
AN		9	-	14	11	10	9	18	13	9	9	9	18	13
ST		26	10	26	34	30	21	52	37	26	26	26	52	37
MMA		-	30	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	10
BMA		-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BA		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MA		-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	5	-
GMA		-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	5
TDM		-	-	-	-	-	-	-	0.4	0.05	-	-	-	0.4
CHP		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重合体化率(%)		98	99	99	99	99	98	99	99	98	99	99	99	99
グラフト樹脂 割合(%)		15	18	9	19	16	15	15	23	15	9	19	15	23

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

28

なお、表2中の略号はつきの化合物を示す。

A N : アクリロニトリル

S T : スチレン

M M A : メタクリル酸メチル

B M A : メタクリル酸ブチル

B A : アクリル酸ブチル

M A : アクリル酸メチル

G M A : メタクリル酸グリシジル

T D M : t-ドデシルメルカプタン

C H P : クメンハイドロパーオキサイド

#### [4] 热可塑性樹脂(A)の製造

##### (1) 热可塑性樹脂(A-1)

重合機に水250部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部(固形分)を投入し、60℃に昇温した後、窒素置換した。続いてエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.01部、硫酸第一鉄(七水塩)0.0025部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.4部を加えた後、アクリロニトリル28部、スチレン72部、t-ドデシルメルカプタン0.38部およびクメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を8時間かけて連續追加した。連續追加開始1.5時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部(固形分)、3時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部(固形分)を追加した。さらに12時間の後重合を行ない、芳香族ビニル系の熱可塑性樹脂[(A-1):アクリロニトリル-スチレン樹脂(A-S)]のラテックスをえた。重合転化率は99%、重量平均分子量は15万であった。

##### (2) 热可塑性樹脂(A-2)

アクリロニトリル30部、 $\alpha$ -メチルスチレン68部、ス

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

29

チレン2部、t-ドデシルメルカプタン0.35部およびクメンハイドロパーオキサイド0.4部とする以外は(A-1)と同様の方法にて重合し芳香族ビニル系熱可塑性樹脂[(A-2):アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン樹脂(AMS)]のラテックスをえた。重合転化率は97%、重量平均分子量は18万であった。

(3) 热可塑性樹脂(A-3)

アクリロニトリル20部、N-フェニルマレイミド20部、スチレン60部、t-ドデシルメルカプタン0.35部およびクメンハイドロパーオキサイド0.2部とする以外は(A-1)と同様の方法にて重合し芳香族ビニル系熱可塑性樹脂[(A-3):アクリロニトリル-N-フェニルマレイミドースチレン樹脂(APMI)]のラテックスをえた。重合転化率は99%、重量平均分子量は14万であった。

(4) 热可塑性樹脂(A-4)

アクリロニトリル25.5部、スチレン74.5部、t-ドデシルメルカプタン1部およびクメンハイドロパーオキサイド0.4部とする以外は(A-1)と同様の方法にて重合し芳香族ビニル系熱可塑性樹脂[(A-4):アクリロニトリルースチレン樹脂(AS)]のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。重量平均分子量は5万であった。

(5) 热可塑性樹脂(A-5)～(A-11)

次の熱可塑性樹脂を使用した。

(A-5):ポリカーボネット(PC、数平均分子量:23,000)

(A-6):ポリエチレンテレフタレート(PET、

数平均分子量 : 20,000)

(A-7) : ナイロン6 (PA、数平均分子量 : 25,000)

(A-8) : ポリ塩化ビニル (PVC、重合度600)

(A-9) : ポリ塩化ビニル (PVC、重合度700)

(A-10) : 塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC、塩素含有率68%、平均重合度900)

(A-11) : ポリメチルメタクリレート (PMMA、ICI社製のCP-1000E)

### [5] 热可塑性樹脂組成物の製造

#### 実施例1

中空グラフト共重合体粒子 (III-1) のラテックスを塩化カルシウムで凝固させ、热処理、脱水、乾燥を行ない、粉末状の中空グラフト共重合体粒子 (III-1) をえた。

ついで中空グラフト共重合体粒子 (III-1) 10部または11部、ジオクチル錫メルカプチド2部、ポリオールエスチル0.8部、モンantan酸のジオールエスチル0.2部およびポリ塩化ビニル (PVC、A-9、平均重合度700) 100部をブレンダー ((株)タバタ製の20リットル型) で均匀にブレンドした。さらにこの混合粉末をロールで160℃にて5分間混練したのち190℃にて10分間プレス成形して厚さ6.0mmのシートをえた。

このシートを薄片としRuO<sub>4</sub>で染色して透過型電子顕微鏡で観察したところ、中空グラフト共重合体粒子がポリ塩化ビニル中に分散していることが確認できた。

また、シートのアイソット衝撃強度、引張強度および引張伸びを後述の方法で調べた。結果を表8に示す。

#### 比較例1

ゴムラテックス(I-1)10部(固体分)と水470部、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.15部(固体分)、硫酸第一鉄(7水塩)0.002部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.005部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を混合し、40℃に昇温した後、アクリル酸ブチル75部、メタクリル酸アリル7.5部、クメンハイドロパーオキサイド1部の混合液を6時間かけて連續追加して重合させた。この重合時、重合開始から75分、150分、225分経過後にそれぞれラウリル硫酸ナトリウム0.15部を添加した。30分の後重合を行ない、45℃に昇温した後、5%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液0.15部(固体分)、硫酸第一鉄(7水塩)0.0016部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.004部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を加え、メタクリル酸メチル13.2部、メタクリル酸ブチル1.8部およびクメンハイドロパーオキサイド0.012部の混合液を1時間かけて連續追加し、1時間の後重合を行なって平均粒子径130nmの中実のグラフト共重合体粒子のラテックスをえた。この中実グラフト共重合体粒子のラテックスを塩化カルシウムで凝固させ、熱処理、脱水、乾燥を行ない、粉末状とした。

中空グラフト共重合体粒子(III-1)に代えてこの中実のグラフト共重合体粒子を用いたほかは実施例1と同様にしてブレンドおよびプレス成形してシートとした。えられたシートにつき、実施例1と同じ物性を調べた。結果を表3に示す。

表 3

	グラフト共重合体 粒子の配合量 (部)	熱可塑性樹脂組成物成形体の物性		
		アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張伸び (%)
実施例 1	10	42.5	488	23.6
	11	111.0	463	24.1
比較例 1	0	2.1	—	—
	10	18.5	500	22.6
	11	54.0	482	23.6

## 実施例 2

中空グラフト共重合体粒子（Ⅲ-1）の粉末10部、20部または30部、ジオクチル錫メルカプチド2部、塩素化ポリエチレン1.0部および塩素化ポリ塩化ビニル〔C P V C、（A-10）、平均重合度900〕100部をブレンダー（（株）タバタ製の20リットル型）で均一にブレンドした。さらにこの混合粉末をロールで210℃にて5分間混練したのち200℃にて10分間プレス成形して厚さ6.0mmのシートを得た。

えられたシートにつき、アイソット衝撃強度を調べた。結果を表4に示す。

## 比較例 2

中空グラフト共重合体粒子（Ⅲ-1）に代えて比較例1で製造した中実のグラフト共重合体粒子を用いたほかは実施例2と同様にしてブレンドおよびプレス成形して

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

33

シートとした。

えられたシートにつき、アイソット衝撃強度を調べた。  
結果を表4に示す。

表 4

	グラフト共重合体 粒子の配合量 (部)	アイソット 衝撃強度 (kg · cm/cm <sup>2</sup> )
実施例 2	10	17.4
	20	28.4
	30	30.9
比較例 2	0	3.8
	10	7.9
	20	9.3
	30	11.2

### 実施例 3

中空グラフト共重合体粒子(Ⅲ-1)の粉末20部、40部または60部、およびポリメチルメタクリレート[PMMMA、(A-11)]100部をプレンダー((株)タバタ製の20リットル型)で均一にブレンドした。さらにこの混合粉末をロールで180℃にて5分間混練したのち190℃にて10分間プレス成形して厚さ6.0mmのシートをえた。

えられたシートにつき、アイソット衝撃強度を調べた。  
結果を表5に示す。

### 比較例 3

中空グラフト共重合体粒子(Ⅲ-1)に代えて比較例

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

34

1で製造した中実のグラフト共重合体粒子を用いたほかは実施例3と同様にしてブレンドおよびプレス成形してシートとした。

えられたシートにつき、アイソット衝撃強度を調べた。結果を表5に示す。

表 5

	グラフト共重合体 粒子の配合量 (部)	アイソット 衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )
実施例3	20	2.1
	40	3.5
	60	5.2
比較例3	0	1.1
	20	1.5
	40	2.2
	60	2.9
	-	-

## 実施例4

中空グラフト共重合体粒子(III-4)のラテックス23部(固形分)と熱可塑性樹脂[アクリロニトリル-ステレン共重合体、(A-1)]のラテックス77部(固形分)とを混合し、フェノール系抗酸化剤を加えた後、塩化カルシウムを加えて凝固させ、熱処理、脱水、乾燥をして、樹脂組成物の混合粉末を得た。

この樹脂組成物に、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト0.5部、*n*-

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

35

オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート0.5部、エチレンビスステアリルアミド1部を配合し、ブレンダー（（株）タバタ製の20リットル型）でブレンドした。ついで（株）タバタ製の一軸押出機（40mm/m）により240°Cで溶融混練して熱可塑性樹脂ペレットをえた。

このペレットをファナック社製の射出成形機（FAS-100B）を用いて流動性を調べ、またアイソット衝撃試験、落錘衝撃試験、引張強度および伸び試験ならびに熱変形温度試験用のテストピースを作製し、後述の方法で各々の物性を調べた。結果を表6に示す。

#### 実施例5～9および比較例4～6

表6に示す中空グラフト共重合体粒子（III-4）～（III-9）または比較用の中実グラフト共重合体粒子（III-12）～（III-14）および熱可塑性樹脂（A-1）～（A-3）を表6に示す量で混合したほかは実施例4と同様にしてペレット化し、各々の樹脂組成物の物性を調べた。結果を表6に示す。

WO 98/47961

PCT/JP98/01813

36

表 6

		実施例						比較例		
		4	5	6	7	8	9	4	5	6
グラフト 共重合体 粒子 (部)	III-4	23	-	-	-	-	-	-	-	-
	III-5	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	III-6	-	-	-	-	23	-	-	-	-
	III-7	-	-	-	-	-	23	-	-	-
	III-8	-	35	-	60	-	-	-	-	-
	III-9	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	III-12	-	-	-	-	-	-	23	-	-
	III-13	-	-	-	-	-	-	-	23	-
	III-14	-	-	-	-	-	-	-	-	23
熱可塑性樹脂 (部)										
A-1 (AS)		77	-	-	40	77	77	77	77	77
A-2 (A $\alpha$ MS)		-	65	-	-	-	-	-	-	-
A-3 (APMI)		-	-	60	-	-	-	-	-	-
平均粒子径 (nm)		190	380	110/ 640	380	410	430	185	420	400
ゴム量 (%)		15	21	25	36	15	15	15	15	15
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		10	15	17	26	14	12	5	8	7
落錘衝撃強度 (kgm)		3.8	4.5	4.8	6.0	4.7	4.5	2.1	3.4	2.9
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		455	450	425	340	445	450	465	455	460
引張伸び (%)		28	35	40	45	33	30	12	23	18
熱変形温度 (°C)		94	109	108	84	98	94	93	92	93
流動性 (mm)		810	440	450	550	760	800	800	755	795

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

37

## 実施例 10～12 および 比較例 7～8

表 7 に示す中空または中実のグラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂を表 7 に示す量用い、エチレンビスステアリルアミド 1 部に代えてステアリン酸ステアリルを 1 部用いたほかは実施例 4 と同様にしてペレット化し、実施例 4 と同様にして各々の樹脂組成物の物性を調べた。結果を表 7 に示す。

なお、混練時の一軸押出機の温度を実施例 10 および比較例 7 では 285°C とし、実施例 11～12 および比較例 8 では 270°C とした。

表 7

		実施例		比較例	実施例	比較例
		10	11	7	12	8
グラフト 共重合体 粒子(部)	III-4	15	—	—	—	—
	III-5	—	30	—	—	—
	III-10	—	—	—	—	—
	III-11	—	—	—	20	—
	III-12	—	—	15	—	—
	III-15	—	—	—	—	—
III-16		—	—	—	—	20
熱可塑性樹脂(部)						
A-2 (A <sub>α</sub> S)		15	40	15	—	—
A-5 (PC)		70	30	70	40	40
A-6 (PET)		—	—	—	40	40
A-7 (PA)		—	—	—	—	—
平均粒子径 (nm)		190	110	185	110	110
ゴム量 (%)		9.8	16.5	9.8	7.0	7.0
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		35	33	21	34	22
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		610	540	615	560	570
引張伸び (%)		135	105	98	140	110
熱変形温度 (°C)		118	103	123	114	114
流動性 (mm)		340	510	330	510	510

## 実施例 13～14 および 比較例 9

表 8 に示す中空または中実のグラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂を表 8 に示す量用いたほかは実施例 4 と同様にしてペレット化し、実施例 4 と同様にして各々の樹脂組成物の物性を調べた。結果を表 8 に示す。

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

なお、混練時の一軸押出機の温度は270°Cとした。

表 8

		実施例		比較例
		13	14	9
グラフト共重合 体粒子 (部)	III-10	65	25	—
	III-15	—	—	25
熱可塑性樹脂 (部)	A-2 (A <sub>α</sub> S)	—	10	10
	A-7 (PA)	35	65	65
平均粒子径 (nm)		190	190	190
ゴム量 (%)		16.3	6.3	6.3
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		18	10	6
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		545	590	595
引張伸び (%)		95	60	43
熱変形温度 (°C)		98	101	100
流動性 (mm)		610	660	655

#### 実施例15～16および比較例10

表9に示す中空または中実のグラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂を表9に示す量用い、エチレンビスステアリルアミド1部に代えてジオクチル錫マレートポリマー1部、ジブチル錫メルカプチド3部およびステアリン酸ステアリル2部を用いたほかは実施例4と同様にしてペレット化し、実施例4と同様にして各々の樹脂組成物の物性を調べた。結果を表9に示す。

なお、混練時の一軸押出機の温度は180°Cとした。

表 9

		実施例		比較例
		15	16	10
グラフト共重合 体粒子 (部)	III-4	20	—	—
	III-5	—	30	—
	III-12	—	—	30
熱可塑性樹脂 (部)	A-2 (A <sub>α</sub> S)	20	—	—
	A-4 (AS)	—	20	20
	A-8 (PVC)	60	50	50
平均粒子径 (nm)		190	110	185
ゴム量 (%)		13	16.5	16.5
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )		21	27	16
引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		425	385	390
引張伸び (%)		30	40	30
熱変形温度 (°C)		73	69	69
流動性 (mm)		560	555	550

つぎに、本明細書で使用した各種物性の測定法について説明する。

#### [分子量、重合度の測定]

グラフト共重合体(Ⅲ)のグラフト鎖の分子量は、グラフト共重合体(Ⅲ)のメチルエチルケトン可溶分をG P C(ゲルパーエーションクロマトグラフィー)にてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定し、決定した。熱可塑性樹脂のうち、ステレン系樹脂は、同様にG P Cにてポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。塩化ビニル系樹脂は、J I S K 6721に基づき粘度平均

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

41

重合度を測定した。ポリカーボネート、ポリエスチル、ナイロン6は、市販品の公称値（数平均分子量）を採用した。

[グラフト共重合体のグラフト率]

グラフト共重合体（Ⅲ）のパウダーをメチルエチルケトンに溶解して遠心分離し、メチルエチルケトン可溶分と不溶分をえた。この不溶分と可溶分との比率から、グラフト率を特定した。

[ゴム重合体の粒径]

ラテックスについて、日機装（株）製のマイクロトラックUPA粒径分布計9230型を用いて測定した。

[重合時の転化率]

重合時の転化率は、ガスクロマトグラフィーの結果から計算した。

[中空ゴム重合体の空隙率]

中空ゴム重合体ラテックスをエポキシ樹脂で包埋し、薄片としたのちRuO<sub>4</sub>で染色し、切断面の透過型電子顕微鏡写真から空隙形状および粒子形状を真球としたときの粒子の空隙率を画像解析より求めた。

[熱可塑性樹脂組成物の特性]

耐衝撃性は、アイソット衝撃強度で評価した。アイソット衝撃強度は、ASTM D-256規格（厚さ1/4インチ）の方法にて23℃で測定した（単位：kg·cm/cm<sup>2</sup>）。

落錘強度は23℃で100×150mm、厚さ2mmの平板のテストピースを作製し、半数破壊高×荷重で評価した（単位：kgm）。

引張強度、引張伸びは、ASTM D638規格にて

WO 98/47961

PCT/JP98/01815

42

1号ダンベルを使用し、23°Cで評価した。

耐熱性は、ASTM D 648の18.6 kg/cm<sup>2</sup>荷重の熱変形温度で評価した。

流動性は、(株) ファナック製 FAS-100B 射出成形機を使用し、シリンダー温度 250°C、射出圧力 1350 kg/cm<sup>2</sup>にて、厚さ 3 mm のスパイラル形状の金型内における樹脂の流動長 (単位: mm) で評価した。

#### 産業上の利用可能性

本発明の中空グラフト共重合体粒子を用いることにより、熱可塑性樹脂の耐衝撃性をさらに改善することができる。

請求の範囲

1. 熱可塑性樹脂 (A) および中空ゴム部とグラフト鎖を有するグラフト共重合体粒子 (B) を重量比 A / B で 2 / 98 ~ 90 / 10 の範囲で含む耐衝撃性が改良された熱可塑性樹脂組成物。
2. グラフト共重合体粒子 (B) が、中空ゴム部 10 ~ 95 重量 % と該ゴム部にグラフト共重合可能なビニル系単量体を重合してなるグラフト鎖 5 ~ 90 重量 % とからなる粒子である請求の範囲第 1 項記載の組成物。
3. グラフト共重合体粒子 (B) の中空ゴム部における中空部の占める体積割合が、中空ゴム部の 1 ~ 70 容量 % である請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の組成物。
4. グラフト共重合体粒子の平均粒子径が 50 ~ 2000 nm である請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれかに記載の組成物。
5. 中空ゴム部のゴムが、ジエン系ゴム、アクリル系ゴム、シリコーン系ゴムまたはオレフィン系ゴムである請求の範囲第 1 項記載の組成物。
6. 中空ゴム部のゴムが、架橋性単量体 0.05 ~ 40 重量 % および該架橋性単量体と共重合可能な単量体 99.95 ~ 60 重量 % を重合し架橋してえられる架橋共重合体 100 重量部に該架橋共重合体と異なる重合体 0.05 ~ 50 重量部を配合してなるゴム組成物である請求の範囲第 1 項記載の組成物。
7. ビニル系単量体が、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、塩化ビニルおよび (メタ) アクリル酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1

種の単量体 60～100重量%と該単量体と共に重合可能な他の単量体 0～40重量%とからなる請求の範囲第2項記載の組成物。

8. 熱可塑性樹脂 (A) が、塩化ビニル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、カーボネット系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂およびオレフィン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の組成物。
9. 塩化ビニル系樹脂が塩化ビニル単位を50重量%以上含む請求の範囲第8項記載の組成物。
10. 芳香族ビニル系樹脂が芳香族ビニル単位を50重量%以上含む請求の範囲第8項記載の組成物。
11. 熱可塑性樹脂 (A) が、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、カーボネット系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミド系樹脂またはオレフィン系樹脂の少なくとも1種を含むポリマーアロイである請求の範囲第1項記載の組成物。
12. 熱可塑性樹脂 (A) が、芳香族ビニル系樹脂と塩化ビニル系樹脂のポリマーアロイである請求の範囲第11項記載の組成物。

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01815

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C08L51/04, 101/00, C08F291/02

B. 調査を行った分野  
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C08L51/00-51/10, 101/00, C08F251/00-292/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-251553, A (鐘淵化学工業株式会社) 09. 10 月. 1990 (09. 10. 90), 特許請求の範囲 & EP, 388943, B1	1-12
A	JP, 4-275354, A (日本合成ゴム株式会社) 30. 9 月. 1992 (30. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1-12
A	JP, 8-311292, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフ ト) 26. 11月. 1996 (26. 11. 96), 特許請求の範 囲 & US, 5708079, A	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22. 06. 98

## 国際調査報告の発送日

30 June 1998

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区議会議事堂 4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3458